

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-331711

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 2000-133216

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.2000

(72)Inventor : SO GIKAN
CHO GENICH
KO TOKUTETSU

(30)Priority

Priority number : 99 9915926 Priority date : 03.05.1999 Priority country : KR

(54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY PROVIDED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve stability and service life of a battery by adding the monomer of a conductive polymer electrochemically polymerizable with a specified potential difference to lithium potential to a nonaqueous organic solvent.

SOLUTION: This monomer, for example, consists of pyrrole, aniline, or their derivatives, which is electrochemically polymerizable at about 4.0 V to lithium potential, and in a nonaqueous electrolyte battery containing this, a conductive polymer film is formed on the surface of a positive electrode material during its charging. This does not participate in the movement of lithium ions in normal charging and discharging but rather assists its reversible migration, and it forms an immobilized film at a high potential of 4.3 V or higher which is generated in overcharge or penetration to interrupt the flow of heavy current. The addition quantity to the organic solvent is preferably set to less than 2.0 wt.%, to avoid the increase in discharge capacity and non-reversible capacity. Further more, as active materials of positive electrode and negative electrode, a lithium composite oxide and a graphite carbonaceous material, which are absorbable/releasable of lithium ion, are preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-331711
(P2000-331711A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
4/02		4/02	C
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-133216(P2000-133216)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞 575番地
(22) 出願日	平成12年 5 月 2 日 (2000. 5. 2)	(72) 発明者	宋 義 煥 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 1 5 9 2 6	(72) 発明者	丁 元 一 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(32) 優先日	平成11年 5 月 3 日 (1999. 5. 3)	(72) 発明者	黄 徳 哲 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	100107308 弁理士 北村 修一郎

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びこれを備えたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電池の安定性を向上させることのできる伝導性高分子の単量体が含有された非水性電解液を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水性有機溶媒に、リチウム電位に対して4.0V前後で電気化学的に重合できる伝導性高分子の単量体を含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水性有機溶媒に、リチウム電位に対して4.0V前後で電気化学的に重合できる伝導性高分子の単量体を含有してなるリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】 前記伝導性高分子の単量体が、ピロール、アニリン及びこれらの誘導体からなる群より選択されるものである請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項3】 前記伝導性高分子の単量体の含有量が、前記有機溶媒に対して2.0重量%未満である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項4】 リチウムヘキサフルオロフォスフェート、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロアルセナート、リチウムパークロレート、リチウムトリフルオロメタンスルホナートの一つ又は二つ以上を含有する混合物からなる群から選択された支持電解塩を含有する請求項1から3の何れか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項5】 前記請求項1から4の何れか1項に記載のリチウム二次電池用電解液と、樹脂バインダー、及び負極活物質としてのリチウムイオンを吸収及び放出可能な黒鉛系炭素物質で構成された負極極板と、正極活物質としてのリチウムイオンを吸収及び放出可能なリチウム複合酸化物で構成された正極極板とを備えたリチウム二次電池。

【請求項6】 前記負極活物質が、 d_{002} 層間距離が3.35～3.38Åであり、X線回折による結晶子径 L_c が20nm以上であり、700℃以上で発熱ピークを有するものである請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記負極活物質が、メソフェーズ球形粒子から炭化段階及び黒鉛化段階を順に経て製造された黒鉛系炭素物質である請求項5又は6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記負極活物質は、繊維型メソフェーズピッチから炭化段階及び黒鉛化段階を経て製造された繊維形黒鉛系炭素物質である請求項5又は6に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用電解液及びこれを備えたリチウム二次電池に関し、より詳しくは安全性が優れているリチウム二次電池の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、先端電子産業の発達により電子装備の少量化及び軽量化が可能になったことに伴って携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大し、リチウム二次電池の研究が活発に行わ

れている。リチウム二次電池の負極材料としてリチウム金属や炭素材料が用いられており、正極材料としてはリチウム金属酸化物が用いられている。リチウム金属を負極材料に使用する場合、樹枝状結晶（デンドライト）の形成により電池短絡による爆発の危険性があるため、負極材料としてリチウム金属の代わりに炭素材料が使用されるようになってきている。正極材料としては LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などの複合金属酸化物が用いられている。 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn系電極物質は、合成も容易で、比較的安価で、環境に対する汚染も少ないという長所があるが、容量が少ないという短所がある。特に、 LiMn_2O_4 は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などの他の活物質に比べて放電容量が少なく、高率充放電時における放電容量が急激に減少し、高温での連続的な充放電時におけるマンガンの溶出により、電池の寿命が急激に劣化するという問題点がある。 LiCoO_2 は、良好な電気伝導度と高い電池電圧、そして優れた電極特性を有しており、現在、SONY社などで商業化され市販されている代表的な正極電極物質であるが、値段が高いという短所がある。 LiNiO_2 は前述の正極電極物質のうち比較的値段が安く最も高い放電容量の電池特性を示しているが、合成が難しく、高い放電容量などにより電池の安定性確保の問題が台頭している。

【0003】また、電池は正極／電解液、負極／電解液などの複合的な反応によってその特性が現れるため、適切な電解液の使用が電池の性能を向上させる重要な要素の一つである。従来の電解液の体系は、単純にリチウムイオンを移動させる媒介体程度の役割だけを期待され、またそのように作用してきた。既存の電解液を使用する場合、貫通や過充電のような大きな電流が流れると、それを遮断できる方法がないので、熱暴走現象が招来されることになり、危険な状況に変わる恐れがある。したがって、最近ではこのような問題点を解決するため、既存の電解液に負極との初期反応により負極表面に薄い不動態化膜を形成させる添加剤を使用する方法が知られている。

【0004】しかしながら、正極表面に伝導性高分子膜を形成して過充電や貫通のような大きな電流が流れる時これを遮断できる電解液については知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、正極表面に伝導性高分子膜を形成することにより過電流が流れる場合、これを遮断して電池の安定性を向上させることができるリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、安定性と電池の寿命とが向上したリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、非水性有機溶媒に、リチウム電位に対して4V前後で電気化学的に重合できる伝導性高分子の単量体を添加することによって非水性電解液を製造してリチウム二次電池に適用する。

【0008】以下、本発明をより詳しく説明する。

【0009】本発明によるリチウム二次電池用電解液は、非水性溶媒に、リチウム電位に対して4.0V前後で電気化学的に重合できる伝導性高分子の単量体を添加して製造される。本発明に使用可能である伝導性高分子の単量体の例としては、ピロール (pyrrole)、アニリン (aniline)、またはこれらの誘導体がある。これら化合物は2.0重量%未満の添加量で使用するが好ましい。2.0重量%以上添加される場合、放電容量と非可逆容量とが増加し電池の性能を低下させる問題点が発生する。前記非水性溶媒としては、環状または鎖状カーボネートのような有機溶媒が用いられることができ、二つ以上を混合して使用することもできる。これらの具体的な例には、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などがある。

【0010】前記リチウム二次電池の電解液には、リチウムヘキサフルオロオロフォスフェート (lithium hexafluorophosphate) (LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート (lithium tetrafluoroborate) (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセナート (lithium hexafluoroarsenate) (LiAsF_6)、リチウムパークロレート (lithium perchlorate) (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホンート (lithium trifluoromethanesulfonate) ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) の1つ、またはこれらの中で二つ以上の混合物が、支持電解塩として添加されることができる。

【0011】本発明のリチウム二次電池はこれまで説明してきた本発明のリチウム二次電池用電解液と、負極極板及び正極極板から構成される。前記負極極板は樹脂バインダーと、負極活物質としてのリチウムイオンを吸収/放出可能な黒鉛系炭素物質とで製造される。前記負極活物質は、 d_{002} 層間距離 (interplanar distance) が3.35~3.38Åであり、X線回折による結晶子径 (crystallite size) L_c が少なくとも20nm以上であり、700℃以上で発熱ピークを有するものである。本発明に用いら

れる負極活物質はメソフェーズ (mesophase) 球形粒子を使用し、これが炭化段階及び黒鉛化段階の工程によって製造された黒鉛系炭素物質である。また、繊維型メソフェーズピッチ (mesophase pitch fiber) を使用して、これを炭化段階及び黒鉛化段階によって製造した繊維形黒鉛系炭素物質も負極活物質として使用可能であり、人造黒鉛または天然黒鉛が両方使用可能である。

【0012】前記正極極板にはリチウムイオンを吸収/放出可能なリチウム複合酸化物が用いられる。これらの具体的な例には LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ 、MはAl、Sr、Mg、Laなどの金属)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などがある。

【0013】前記正極と負極極板との間に伝導性高分子の単量体を含む非水性電解液を適用すると、充電中に正極活物質の表面に伝導性高分子膜が形成される。このように形成された伝導性高分子膜は、正常な充放電でリチウムイオンの移動には関与しないが、過充電や貫通時に発生する4.3V以上の高電位で伝導性をなくすことによって不動態化膜の特性を有するようになる。これにより大きな電流の流れを遮断することができ、過充電や貫通による熱暴走現象を防止することができる。また、伝導性高分子膜が正極表面に形成されることによって、リチウムイオンの出入りがより可逆的に行われるのを助けて電池の寿命が延びるようになる。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0015】エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジエチルカーボネート (EC/EMC/DEC) が3:3:1に混合された非水性有機溶媒に、ピロールの添加量を変えながらリチウム二次電池用電解液を製造した。 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sr}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) 活物質で正極を構成し黒鉛 (KMFC: 川崎製鉄社製品) で負極を構成して、上記のリチウム二次電池用電解液を適用して18650リチウム二次電池を製造した。その製造されたリチウム二次電池を利用して電池のサイクル寿命、容量 (初期放電容量と非可逆容量)、及び安定性を測定、評価して下記の表1に示す。

【0016】

【表1】

		ピロールの含有量 (重量%)	寿命, 1 C (100回)	容量		安全性評価	
				初期放電 容量(mAh)	非可逆 容量(%)	過充電 1 C	貫通
実施例	1	0.1	92%	1780	91	L0	L1
	2	0.5	90%	1585	89	L0	L1
	3	2.0	85%	1347	85	L0	L1
	4	5.0	65%	1037	77	L0	L1
比較例	1	0	90%	1800	92	L3	L5

【0017】また、上記の表1における安全性評価の基準は以下の通りである。

L0：良好、L1：漏液、L2：閃光、L3：火災、L4：煙、L5：発火、L6：破裂。

【0018】上記の表1に示したように、伝導性高分子の単量体であるピロールが添加された実施例1～4の場合、安全性だけでなくサイクル寿命も優れたものであった。これに比べて比較例1は、安全性特性が非常に低下することがわかる。上記の表1の結果において、ピロールの含有量による充放電サイクル数と容量の関係である

サイクル特性を図1に示す。また、ピロールの含有量が0.5重量%である実施例2の電解液を含むリチウム二次電池を利用して、多様な試験条件下で安全性を評価してその結果を下記の表2に示す。尚、下記の表において、OCVは開放電圧を示し、この電圧は電池を用いることができる状態にするために、この電圧まで充電したことを意味する。

【0019】

【表2】

試験項目	試験前 OCV (V)*	漏液 (L1)	閃光 (L2)	火災 (L3)	煙 (L4)	発火 (L5)	破裂 (L6)	最高 温度 (°C)	評価 水準 **
過充電 1 C	4.157	×	×	×	×	×	×	107	L0
	4.157	×	×	×	×	×	×	104	L0
	4.156	×	×	×	×	×	×	106	L0
	4.157	×	×	×	×	×	×	98	L0
	4.156	×	×	×	×	×	×	109	L0
過充電 3 C	4.157	×	×	×	×	×	×	158	L0
	4.157	×	×	×	×	×	×	134	L0
	4.157	○	×	×	×	×	×	158	L1
	4.157	○	×	×	×	×	×	148	L1
	4.157	×	×	×	×	×	×	150	L0
貫通	4.158	○	×	×	×	×	×	85	L1
	4.149	○	×	×	×	×	×	106	L1
	4.152	○	×	×	×	×	×	92	L1
	4.159	○	×	×	×	×	×	104	L1
	4.156	○	×	×	×	×	×	97	L1
過充電 貫通	4.211	○	×	×	×	×	×	96	L1
	4.210	○	×	×	×	×	×	91	L1
	4.212	○	×	×	×	×	×	84	L1
	4.198	○	×	×	×	×	×	88	L1
	4.193	○	×	×	×	×	×	105	L1
圧縮 縦	4.154	○	×	×	×	×	×	24	L1
	4.154	○	×	×	×	×	×	24	L1
	4.154	○	×	×	×	×	×	26	L1
	4.156	○	×	×	×	×	×	26	L1
	4.154	○	×	×	×	×	×	31	L1
圧縮 横	4.156	○	×	×	×	×	×	27	L1
	4.154	○	×	×	×	×	×	27	L1
	4.153	○	×	×	×	×	×	28	L1
	1.153	○	×	×	×	×	×	29	L1
	1.154	○	×	×	×	×	×	28	L1

注) *OCV：充電前の開放電圧 (Open Circuit Voltage)

**評価水準：L0 (良好)、L1 (漏液)

○：発生 ×：未発生

【0020】上記の表2に示したように、貫通や過充電のような劣悪な条件下においても、本発明の実施例2のリチウム二次電池は全てよい結果を見せた。したがっ

て、本発明によって構成されたりチウム二次電池は安全性が非常に優れていることがわかる。

【0021】

【発明の効果】本発明によって製造された伝導性高分子の単量体を含有する電解液は、充電中に正極表面に伝導性高分子膜を形成して、過充電や貫通のような過電流が流れる場合、これを遮断して電池の安定性を向上させる発明の効果有する。本発明による電解液を含むリチウム二次電池は、過充電や貫通時に発生する高電位で伝導性をなくすことによって不動態化膜の特性を有するようになり、過充電や貫通による熱暴走現象を防止できる発明の効果も有する。また、正極表面に形成された伝導性高分子膜は、リチウムイオンの出入りがより可逆的に行

われるようにして電池の寿命を向上させることができる。

【0022】本発明の単純な変形ないし変更はこの分野の通常の知識を有する者によって容易に実施することができ、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれるものと見ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池のピロールの含有量による充放電サイクル数と容量の関係であるサイクル特性を示すグラフ

【図1】

